

Szekely, Peter

---

From: Releford, Carol  
Sent: Wednesday, February 05, 2003 7:11 AM  
To: Szekely, Peter  
Subject: 09-324105.jaa



09-324105.jaa.pdf

ood Morning Peter,

Here's a copy of the Translation that you requested. For S/N - None given. Your copy of the Patent is ready for pick-up in the Translation Branch.

Thanks,

09-324105.jaa

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

(19) 【発行国】  
日本国特許庁 (JP)

(19) [ISSUINGCOUNTRY]  
Japan Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】  
公開特許公報 (A)

Laid-open (Kokai) patent application number  
(A)

(11) 【公開番号】  
特開平 9 - 3 2 4 1 0 5

(11) [UNEXAMINEDPATENTNUMBER]  
Unexamined-Japanese-Patent No. 9-324105

(43) 【公開日】  
平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 1 2 月 1  
6 日

(43) [DATEOFFIRSTPUBLICATION]  
Heisei 9 (1997) December 16

(54) 【発明の名称】  
難燃樹脂組成物

(54) [TITLE]  
Flame retardant resin composition

(51) 【国際特許分類第 6 版】  
C08L 59/00 LML  
LMP

(51) [IPC]  
C08L59/00 LML

C08K 3/32  
5/3467  
/(C08L 59/00  
75:04 )  
(C08L 59/00  
51:04 )  
(C08L 59/00  
83:04 )  
(C08L 59/00  
23:00 )

LMP  
C08K 3/32  
5/3467  
/( ) [ C08L59/00]  
75:04  
( ) [ C08L59/00]  
51:04 )  
83:04 )  
23:00 )

(C08L59/00  
(C08L59/00

【FI】  
C08L 59/00 LML  
LMP  
C08K 3/32  
5/3467

[FI]  
C08L59/00 LML  
LMP C08K 3/32  
5/3467

【審査請求】 未請求	[EXAMINATIONREQUEST] UNREQUESTED
【請求項の数】 7	[NUMBEROFCLAIMS] 7
【出願形態】 OL	[Application form] OL
【全頁数】 7	[NUMBEROFPAGES] 7
(21) 【出願番号】 特願平 8 - 1 4 3 9 7 4	(21)[APPLICATIONNUMBER] Japanese Patent Application No. 8-143974
(22) 【出願日】 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 6 月 6 日	(22)[DATEOFFILING] Heisei 8 (1996) June 6
(71) 【出願人】	(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]
【識別番号】 0 0 0 0 0 0 0 3 3	[IDCODE] 000000033
【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社	Asahi Kasei Corporation
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号	[ADDRESS]
(72) 【発明者】	(72)[INVENTOR]
【氏名】 堀尾 光宏	Mitsuhiro Horio
【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通 3 丁目 1 3 番 1 旭化成工業株式会社内	[ADDRESS]
(57) 【要約】	(57)[SUMMARY]
【課題】 ポリオキシメチレン樹脂固有の 優れた物性を保持して、これに 難燃性を付与し、従来その使用	[SUBJECT] An excellent physical property peculiar to a polyoxymethylene resin is maintained, a flame retardance is provided to this, and material is

が制限されていた分野へ材料を提供する。

provided to the specialty by which the use was limited conventionally.

**【解決手段】**

(A) ポリオキシメチレン樹脂 90～50重量部及び(B) ポリリン酸アンモニウム単独またはポリリン酸アンモニウムとメラミン化合物よりなる難燃剤 10～50重量部からなる組成物において、(B)成分のポリリン酸アンモニウムの体積平均粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする樹脂組成物である。

**[SOLUTION]**

In the composition consisting of (A) 90 to 50 weight-parts of polyoxymethylene resins and (B) 10 to 50 weight-parts of ammonium-poly-phosphate independent or flame retardants which consist of an ammonium poly phosphate and a melamine compound, the volume average particle diameter of the ammonium poly phosphate of (B) component is 30 micrometer or less.

It is the resin composition characterized by the above-mentioned.

**【特許請求の範囲】****[CLAIMS]****【請求項1】**

(A) ポリオキシメチレン樹脂 90～50重量部及び(B) ポリリン酸アンモニウム単独またはポリリン酸アンモニウムとメラミン化合物よりなる難燃剤 10～50重量部からなる組成物において、(B)成分のポリリン酸アンモニウムの体積平均粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする樹脂組成物。

**[CLAIM 1]**

In the composition consisting of 90 to 50 weight-parts of (A) polyoxymethylene resins, and (B) 10 to 50 weight-parts of ammonium poly phosphate individual or flame retardants which consist of an ammonium poly phosphate and a melamine compound, the volume average particle diameter of the ammonium poly phosphate of (B) component is 30 micrometer or less.

The resin composition characterized by the above-mentioned.

**【請求項2】**

(B) の難燃剤成分に用いられるポリリン酸アンモニウムとメラミン化合物の割合が、ポリリン酸アンモニウム 100～60重量部、メラミン化合物 0～40重量部の範囲であることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

**[CLAIM 2]**

The ratio of the ammonium poly phosphate and melamine compound which are used for the flame-retardant component of (B) is the range of 100 to 60 weight-parts of ammonium poly phosphates, and 0 to 40 weight-parts of melamine compounds.

The resin composition of Claim 1 characterized by the above-mentioned.

**【請求項3】**

(B) 成分のポリリン酸アンモ

**[CLAIM 3]**

The ammonium poly phosphate of (B) component was resin-coated.

ニウムが、樹脂被覆されたものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の樹脂組成物。

The resin composition of Claim 1 or 2 characterized by the above-mentioned.

#### 【請求項 4】

(B) 成分のメラミン化合物がメラミン、ベンズグアナミン、メラム、メレム、メロン、1, 2-ビス-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル)エタン、1, 3-ビス-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル)プロパン、1, 4-ビス-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル)ブタン、1, 5-ビス-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル)ペンタン、1, 6-ビス-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル)ヘキサン、1, 3, 6-トリス-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル)ヘキサン、あるいはこれらのメラミン化合物とメチロール、アルキル、アリル、シアヌル酸、イソシアヌル酸等の誘導体の単独又は 2 種以上の混合物よりなることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の樹脂組成物。

#### 【CLAIM 4】

The melamine compound of (B) component is a melamine, a benz guanamine, melam, melem, melonic, 1,2- bis-(3,5- diamino -2,4,6-triazinyl) ethane, 1,3- bis-(3,5- diamino -2,4,6-triazinyl) propane, 1, 4- bis-(3,5- diamino -2,4,6-triazinyl) butane, 1, 5-bis-(3,5- diamino -2,4,6-triazinyl) pentane, 1,6- bis-(3,5- diamino -2,4,6-triazinyl) hexane, 1,3,6-tris-(3,5- diamino -2,4,6-triazinyl) hexane, or derivative individuals, such as these melamine compounds and methylols, an alkyl, an allyl, a cyanuric acid, and an isocyanuric acid, or it consists of 2 or more types of mixture. The resin composition of Claim 1, 2 or 3 characterized by the above-mentioned.

#### 【請求項 5】

請求項 1、2、3 又は 4 記載の樹脂組成物に、(C) 耐衝撃性改良材を (A) 成分 100 重量部に対して、1~40 重量部配合してなることを特徴とする樹脂組成物。

#### 【CLAIM 5】

1 to 40 weight-parts of (C) impact-strength improvement materials are blended to the resin composition of Claim 1, 2, 3 or 4 with respect to 100 weight-parts of (A) component. The resin composition characterized by the above-mentioned.

#### 【請求項 6】

(C) 耐衝撃性改良材が可塑性ポリウレタン、ゴム状ポリマー

#### 【CLAIM 6】

(C) Impact-strength improvement material is at least 1 type of plastic polyurethane, the core-

のコアとガラス状ポリマーのシェルを有するコアシェルポリマー、微粒子状シリコンゴム、オレフィン系エラストマーの少なくとも1種であることを特徴とする請求項5記載の樹脂組成物。

shell polymer which has the core of a rubbery-form polymer, and the shell of a glass-like polymer, fine-particle silicone rubber, and an olefin-type elastomer.

The resin composition of Claim 5 characterized by the above-mentioned.

#### 【請求項7】

ポリオキシメチレン樹脂が両末端をエーテル結合、エステル結合などで封鎖されたポリオキシメチレンホモポリマーあるいはオキシアルキレン単位を含有するポリオキシメチレンコポリマーおよび片末端が異種成分で封鎖されたポリオキシメチレンブロックコポリマーであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の樹脂組成物。

#### 【CLAIM 7】

Polyoxymethylene resins are the polyoxymethylene homopolymer blocked by the ether bond, the ester bond, etc. in both terminal or the polyoxymethylene copolymer which contains an oxyalkylene unit, and the polyoxymethylene block copolymer by which the fragment end was blocked of the heterogeneous component.

The resin composition in any one of Claim 1-6 characterized by the above-mentioned.

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION】

#### 【0001】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、難燃性に優れたポリオキシメチレン樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、難燃化による耐衝撃性や摺動性の低下防止した実用に耐え得る樹脂組成物である。

#### 【TECHNICAL FIELD】

This invention relates to an excellent polyoxymethylene resin composition flame-retardant.

In more detail, it is the resin composition in which the impact strength by the incombustible and sliding property carried out reduction prevention and which can be borne practically.

#### 【0002】

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

ポリオキシメチレン樹脂はバランスのとれた機械的性質と優れた成形性をもつエンジニアリング樹脂として、自動車部品、電

#### 【PRIOR ART】

As the well-balanced mechanical capability and an engineering plastics with excellent moldability, the polyoxymethylene resin is used for the extensive specialty as autoparts,

子電気機器部品、工業雑貨、玩具、部品等として、広範な分野に用いられている。しかし、ポリオキシメチレン樹脂は可燃性であるため、用途によってはその使用が制限されてきた。従って、その固有の優れた物性を保持してこれに難燃性を付与する事は工業的に大きな意義がある。従来、ポリオキシメチレン樹脂に難燃性を付与する方法としては種々の提案がなされている。しかし、以下に従来から知られている樹脂の難燃化機構とポリオキシメチレン樹脂への対応を述べるが、要約するとポリオキシメチレン樹脂は樹脂自身の特性から難燃化は非常に難しいのが現状であった。

**【0003】**

(1) 不燃性ガスによる酸素の遮断；ポリオキシメチレン樹脂は酸素の含有量が多く、外部よりの供給酸素が少なくとも燃焼する。ちなみにポリエチレンとの比較では必要酸素量は約30%で良い。従って、不燃ガスによる酸素の遮断を難燃機構とするハロゲン系難燃剤は効果がない。また、熱分解で生じるハロゲンが樹脂の分解を促進するため、成形加工が難しい。

**【0004】**

(2) 金属水酸化物の脱水時の吸熱反応；ポリオキシメチレン樹脂は酸やアルカリに弱く、通常金属水酸化物が使用される量を添加すると樹脂の分解が生じ、

electronic-and-electrical-apparatus components, industrial miscellaneous goods, a toy, components, etc.

However, since the polyoxymethylene resin is combustible, the use has been limited depending on an application.

Therefore, maintaining the intrinsic excellent physical property and providing a flame retardance to this has an industrially big meaning.

Conventionally, the proposal various as a method of providing a flame retardance to a polyoxymethylene resin is made.

However, a response to the incombustible mechanism of a resin and polyoxymethylene resin which are conventionally known below is described.

However, when it summarizes, the present condition of the incombustible was very difficult for the polyoxymethylene resin from the own property of a resin.

**[0003]**

(1) Interruption of the oxygen by noncombustible gas;

A polyoxymethylene resin has much content of oxygen, the supply oxygen from the exterior burns at least.

Incidentally in a comparison with polyethylene, necessary oxygen amount is good at about 30 %.

Therefore, the halogen type flame retardant which makes an interruption of the oxygen by nonflammable gas a flame retardant mechanism is ineffective.

Moreover, a forming process is difficult in order that the halogen produced in thermal decomposition may promote disassembly of a resin.

**[0004]**

(2) Endothermic reaction at the time of a dehydration of a metal hydroxide;

A polyoxymethylene resin is weak to an acid or an alkali, usually, when the amount by which a metal hydroxide is used is added, disassembly of a resin arises and a forming process is

成形加工が難しい。

(3) 高温で溶融する物質で表面を被覆；比較的低温（300℃）で分解し可燃性のホルムアルデヒドガスを発生するため、より高温にならないと溶融しないホウ酸化合物等は効果がない。

#### 【0005】

(4) 酸、アルカリによるポリマーの炭化；主鎖がC-O結合よりなるため、他のC-C結合からなるポリマーが酸素の供給を制限して脱水剤を作用させれば容易に炭化するのに対して、リン酸の様な脱水炭化剤を用いても表面の炭化は少なく効果は小さい。

ポリオキシメチレン樹脂の難燃化技術としては、特公昭43-22671号公報にリン酸アンモニウム、特開昭48-55940号公報に硫酸アンモニウム、塩化アンモニウムを難燃剤として用いた例が示されているが、難燃剤の吸湿性に問題があり、難燃性も不十分である。特公昭53-31899号公報にはリン酸グアニジン、メラミンとポリメタリン酸アンモニウムの組み合わせ、赤リンとトリアジン化合物等の配合物を難燃剤として用いる例が示されているが、リン酸グアニジンは吸水性に問題があり、赤リンはフオスフィン発生の問題があり好ましくない。特公昭53-31899号公報には、メラミンとポリメタリン酸アンモニウムを配合することの記載はあるが、ポリメタリン酸アンモニウムの粒子

difficult.

(3) The surface was coated by the material melted at high temperature.;

Since it decomposes at low temperature (300 degrees-Celsius) comparatively and combustible formaldehyde gas is generated, the boric-acid compound which is not melted unless it becomes higher temperature is ineffective.

#### [0005]

(4) Carbonization of the polymer by the acid and the alkali;

Since a principal chain consists of a C-O bonding, if the polymer consisting of another C-C bonding limits supply of oxygen and makes a dehydrating agent act, it will carbonize easily.

Even if it uses a dehydration carbonization agent like phosphoric acid with respect to it, surface carbonization is small, and an effect is small.

As an incombustible technique of a polyoxymethylene resin, the example using the ammonium phosphate as a flame retardant is shown by Examined Japanese Patent No. 43-22671 gazette.

The example using ammonium sulfate and ammonium chloride as a flame retardant is shown by Unexamined-Japanese-Patent No. 48-55940 gazette.

However, there is a problem in water-absorbent of a flame retardant.

Flame retardance is also inadequate.

The example which uses blend materials, such as a phosphoric acid guanidine, a melamine, the combination of a poly metaphosphoric acid ammonium and red phosphorus, and a triazine compound, as a flame retardant is shown by Examined Japanese Patent No. 53-31899 gazette.

However, a phosphoric acid guanidine has a problem in water absorptivity.

Red phosphorus has a phosphine generating problem and is not preferable.

There is description of blending a melamine and a poly metaphosphoric acid ammonium in Examined Japanese Patent No. 53-31899



径に関する記載は全くなく、また、同公報にはポリメタリン酸単独では実用的ではない旨の記載がある事からもポリメタリン酸アンモニウムの粒子径を微細にコントロールする技術思想ないと推測できる。特公昭55-35421号公報や特開昭52-103154号公報等にメラミン、グアナミン類とそれらの誘導体を難燃剤として用いる例が示されているが、添加量が非常に多く必要で耐衝撃性が著しく損なわれる問題がある。特公昭48-8734号公報にハロゲン系難燃剤、特開平4-318052号公報には塩化ビニール樹脂を用いた例が示されているが加工時に樹脂の分解が生じ好ましくない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ポリオキシメチレン樹脂固有の優れた物性を保持して、これに難燃性を付与する事によって、従来その使用が制限されていた分野へ材料を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】  
本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定粒子径のポリリン酸アンモ

gazette.

However, there is no description about the particle diameter of a poly metaphosphoric acid ammonium, moreover, this gazette has description of not being practical, in a poly metaphosphoric acid independent.

It can be assumed that there is no technical thought which controls the particle diameter of a poly metaphosphoric acid ammonium finely also from these.

The example using a melamine, guanamines, and those derivatives as a flame retardant is shown by Examined Japanese Patent No. 55-35421 gazette, Unexamined-Japanese-Patent No. 52-103154 gazette, etc.

However, very many additional amounts are necessary and there is a problem by which an impact strength is impaired remarkably.

Although the example which used the halogen type flame retardant for Examined Japanese Patent No. 48-8734 gazette, and the example which used the chloroethylene resin for Unexamined-Japanese-Patent No. 4-318052 gazette are shown, disassembly of a resin arises at the time of a process, and it is not preferable.

[0006]

【PROBLEM ADDRESSED】

An excellent physical property peculiar to a polyoxymethylene resin is maintained, and material is provided by providing flame retardance to this to the specialty by which the use was limited conventionally.

[0007]

【SOLUTION OF THE INVENTION】

The present inventors repeated earnestly research that said objective should be attained. Consequently, the incombustible of a polyoxymethylene resin was made on the

ニウムや該ポリリン酸アンモニウムとメラミン化合物の組み合わせ、さらにはポリリン酸アンモニウムの表面を樹脂で被覆されたものを用いる事でポリオキシメチレン樹脂の難燃化が実用レベルで可能となった。さらに耐衝撃性改良剤を用いる事で耐衝撃性の大幅に改良された組成物を見出した。以上の知見に基づいて本発明を完成するに至った。

## 【0008】

すなわち本発明は、(A)ポリオキシメチレン樹脂90～50重量部及び(B)ポリリン酸アンモニウム単独またはポリリン酸アンモニウムとメラミン化合物よりなる難燃剤10～50重量部からなる組成物において、

(B)成分のポリリン酸アンモニウムの体積平均粒子径が30 $\mu$ m以下であることを特徴とする樹脂組成物である。

## 【0009】

更に、(C)耐衝撃性改良材として、可塑性ポリウレタン、ゴム状ポリマーのコアとガラス状ポリマーのシェルを有するコアシェルポリマー、微粒子状シリコンゴム、オレフィン系エラストマーの少なくとも1種を(A)成分100重量部に対して、1～40重量部配合することが好ましい。本発明において(A)成分として用いられるポリオキシメチレン樹脂は、ホルムアルデヒドの単量体またはその3量体(トリオキサン)や4量体(テトラオキサン)などの環状オリ

practical use level by the combination of the ammonium poly phosphate of a specific particle diameter, this ammonium poly phosphate, and a melamine compound, and using further what was coated by the resin in the surface of an ammonium poly phosphate.

The composition with which the impact strength was sharply improved by using a shock-proof improvement agent was found out.

Based on the above findings, it came to perfect this invention.

## [0008]

Namely, this invention, in the composition consisting of (A) 90 to 50 weight-parts of polyoxymethylene resins and (B)

10 to 50 weight-parts of ammonium-poly-phosphate independent or flame retardants which consist of an ammonium poly phosphate and a melamine compound,

The volume average particle diameter of the ammonium poly phosphate of (B) component is 30 micrometer or less.

It is the resin composition characterized by the above-mentioned.

## [0009]

Furthermore, as (C) impact-strength improvement material, it is preferable to blend 1 to 40 weight-parts of at least 1 type of a plastic polyurethane, the core-shell polymer which has the core of a rubbery-form polymer and the shell of a glass-like polymer, fine-particle silicone rubber, and an olefin-type elastomer with respect to 100 weight-parts of (A) component.

The polyoxymethylene resin used as (A) component in this invention, the homopolymer which polymerized cyclic oligomers, such as a monomer of formaldehyde or its trimer (trioxane), and a tetramer (tetra oxane), and was blocked by the ether and ester bonding etc. in both the terminal of a polymer is made into the start, the oxy methylene copolymer contained 0.1 to 20 weight% of C2-C8

ゴマーを重合し重合体の両末端をエーテル、エステル結合などで封鎖されたホモポリマーをはじめ、前記、トリオキサンやテトラオキサンとエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキソラン、グリコールのホルマール、ジグリコールのホルマールなどの環状エーテルとを共重合させて得られた、炭素数2~8のオキシアルキレン単位0.1~20重量%含有するオキシメチレンコポリマーやさらに分岐状分子鎖を有するもの、オキシメチレン単位からなるセグメント50重量%以上と異種成分セグメント50重量%以下とを含有するオキシメチレンブロックコポリマーである。

## 【0010】

本発明の(B)成分に用いられるポリリン酸アンモニウムは、一般に販売されているもので構わない。最近、ポリオレフィン樹脂の難燃剤として使われる様になり、これに伴って粒子径の微細化や耐水性のアップの目的で樹脂被覆されたものも開発されている。本発明におけるポリリン酸アンモニウムの粒子径は体積平均粒子径で30 $\mu$ m以下の物が用いられ、30 $\mu$ mを超えると難燃性や耐衝撃性が低下するため好ましくない。

## 【0011】

本発明の(B)成分に用いられるポリリン酸アンモニウムの具体例としては、住友化学(株)スミセーフ(商標)P、ヘキス

oxyalkylene units obtained by co-polymerizing said trioxane, a tetra oxane, and cyclic ether, such as ethylene oxide, a propylene oxide, a 1,3-dioxolane, a formal of glycol, and a formal of a diglycol, and the thing which further has a branched molecular chain, it is the oxy methylene block copolymer which contains 50 weight % or more of segments consisting of an oxy methylene unit, and 50 weight% or less of heterogeneous component segments.

## 【0010】

Generally the ammonium poly phosphate used for the (B) component of this invention may be marketed.

Recently, it comes to be used as a flame retardant of polyolefin resin, the resin coated thing carried out is also developed for the miniaturization of a particle diameter, or the objective of waterproof up accompanying this.

As for the particle diameter of the ammonium poly phosphate in this invention, a thing 30 micrometer or less in volume average particle diameter is used, if it exceeds 30 micrometer, it is not preferable in order that a flame retardance and an impact strength may reduce.

## 【0011】

As an example of the ammonium poly phosphate used for the (B) component of this invention, Sumitomo-Chemical SUMISAFE (trademark) P and Hoechst Hosta flame (trademark) AP422 etc. can be sifted out and

ト (株) ホスタフレーム (商標) AP 4 2 2 等を篩い分けして用いることができる。また、樹脂被覆したポリリン酸アンモニウムとしては、チッソ (株) テラージュ (商標) C 6 0、同 C 7 0 等を篩い分けして用いることができる。

#### 【0012】

本発明において (B) 成分に併用されるメラミン化合物はメラミン、ベンゾグアナミン、メラム、メレム、メロン、1, 2-ビス-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) エタン、1, 3-ビス-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) プロパン、1, 4-ビス-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) ブタン、1-メチル-1, 3-ビス-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) プロパン、1, 5-ビス-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) ペンタン、1, 6-ビス-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) ヘキサン、1, 3, 6-トリス-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) ヘキサン、1, 4-ビス-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) ベンゼンあるいは、これらのメラミン化合物とメチロール、アルキル、シアヌル酸、イソシアヌル酸との誘導体の単独または2種以上の混合物である。メラミン化合物の粒子径は  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下が好ましく、更には  $20\text{ }\mu\text{m}$  以下がより好ましい。

used.

Moreover, as a resin-coated ammonium polyphosphate, Chisso-Corporation TERRAJU (trademark) C60 and said C70 etc. can be sifted out and used.

#### 【0012】

The melamine compound used together by (B) component in this invention, melamine, a benzoguanamine, melam, melem, melonic, 1,2-bis-(3,5- diamino -2,4,6-triazinyl) ethane, 1,3-bis-(3,5- diamino -2,4,6-triazinyl) propane, 1, 4-bis-(3,5- diamino -2,4,6-triazinyl) butane, 1-methyl -1,3- bis-(3,5- diamino -2,4,6-triazinyl) propane, 1, 5-bis-(3,5- diamino -2,4,6-triazinyl) pentane, 1,6- bis-(3,5- diamino -2,4,6-triazinyl) hexane, 1,3,6-tris-(3,5- diamino -2,4,6-triazinyl) hexane, 1, 4- bis-(3,5- diamino -2,4,6-triazinyl) benzene, or it is individual or the 2 or more types of mixture of the derivative of these melamine compounds, and a methylol, an alkyl, a cyanuric acid and an isocyanuric acid.

The particle diameter of a melamine compound has preferable 30 micrometer or less, furthermore, 20 micrometer or less is more preferable.

## 【0013】

(B)成分における、ポリリン酸アンモニウムとメラミン化合物の割合はポリリン酸アンモニウム100～60重量部、メラミン化合物0～40重量部の範囲である。メラミン化合物の割合が40重量部を超えると難燃性が不十分であるため好ましくない。また、(A)ポリオキシメチレン樹脂と(B)難燃剤の配合割合は(A)ポリオキシメチレン樹脂90～50重量部、

(B)難燃剤10～50重量部の範囲である。(B)成分が10重量部より少ないと難燃性が不十分で、50重量部を超えると耐衝撃性が低下するため好ましくない。

## 【0014】

本発明の(C)成分に用いられる耐衝撃性改良剤は熱可塑性ポリウレタン、ゴム状ポリマーのコアとガラス状ポリマーのシェルを有するコアシェルポリマー、微粒子シリコンゴム、オレフィン系エラストマーの少なくとも1種である。その配合割合は(A)成分100重量部に対して、1～40重量部の範囲である。1重量部より少ない場合は耐衝撃性の改良効果が小さく、40重量部を超えると外観が悪くなるため好ましくない。

## 【0015】

本発明の組成物には所望に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、従来プラスチック添加剤として慣用されているもの、

## 【0013】

The ratio of the ammonium poly phosphate and melamine compound in (B) component is the range of 100 to 60 weight-parts of ammonium poly phosphates, and 0 to 40 weight-parts of melamine compounds.

If the ratio of a melamine compound exceeds 40 weight-parts, since the flame retardance is inadequate, it is not preferable.

Moreover, the mixture ratio of a (A) polyoxymethylene resin and (B) flame retardant is the range of 90 to 50 weight-parts of (A) polyoxymethylene resins, and 10 to 50 weight-parts of (B) flame retardants.

Flame retardance is inadequate if (B) component is less than 10 weight-parts, it is not preferable in order that an impact strength may reduce, if it exceeds 50 weight-parts.

## 【0014】

The shock-proof improvement agent used for (C) component of this invention is at least 1 type of a thermoplastic polyurethane, the core-shell polymer which has the core of a rubbery-form polymer, and the shell of a glass-like polymer, microparticle silicone rubber, and an olefin-type elastomer.

The mixture ratio is the range of 1 - 40 weight with respect to 100 weight-parts of (A) component.

When less than 1 weight-part, the shock-proof improvement effect is small, since an exterior will worsen if it exceeds 40 weight-parts, it is not preferable.

## 【0015】

It may add what is commonly used as a plastic additive conventionally, for example, hindered phenol, a hindered amine, a ultraviolet absorber, inorganic fillers, such as a talc, a pigment, carbon black, mold releasing agent,

たとえば、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、紫外線吸収剤、タルクなどの無機フィラー、顔料、カーボンブラック、離型剤、潤滑剤を添加してもよいし、また、通常ポリオキシメチレン樹脂に用いられている添加成分（例えば、ポリアミド、ポリ-β-アラニン共重合体、ポリアクリルアミド、メラミン、メラミンホルムアルデヒド縮合体、ステアリン酸カルシウム等）や摺動性改良剤（例えば、シリコンオイル、シリコン樹脂（微粒子パウダー含む）、テフロン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等）を添加しても良い。

## 【0016】

本願の組成物は通常使われている溶融混練機を用いて使用するポリオキシメチレン樹脂の融点以上の温度で溶融混練しペレタイズすることができる。溶融混練機としては、ポラストミル、ニーダー、ロールミル、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機が挙げられ、単軸押出機、二軸押出機が好ましい。

## 【0017】

## 【発明の実施の形態】

実施例および比較例で使用する成分および評価方法を以下に示す。

and a lubricant to the composition of this invention depending on need in the range which does not impair objective of the invention.

Moreover, the addition component normally used for the polyoxymethylene resin

(For example, polyamide, a poly-(beta)-alanine copolymer, a polyacrylamide, a melamine, a melamine formaldehyde condensation product, a calcium stearate, etc.)

and sliding property improvement agents (for example, silicone oil, a silicone resin (microparticle powder is included), Teflon resin, polyolefin resin, polyethyleneglycol, polypropylene glycol, the poly-tetramethylene glycol, a polyethylene oxide, a polypropylene oxide, etc.) may be added.

## [0016]

The pelletize of the composition of this application can be melt-kneaded and carried out using the melt-kneading machine currently used normally at temperature beyond melting point of the polyoxymethylene resin to be used. As a melt-kneading machine, Polast mill, a kneader, a roll mill, a single screw extruder, a twin-screw extruder, and a multi screw extruder are mentioned, and a single screw extruder and a twin-screw extruder are preferable.

## [0017]

## [Embodiment]

The component and the evaluation method of using by the Example and the Comparative example are shown below.

## 【使用成分の内容】

A. ポリオキシメチレン樹脂  
 A-1 ; 旭化成工業 (株) 製、  
 テナック C (商標) 4510 (M  
 I : 10 g / 10 分)  
 A-2 ; 旭化成工業 (株) 製、  
 テナック (商標) 4010 (M  
 I : 10 g / 10 分)  
 B. 難燃剤 ; 難燃剤の篩い分け  
 は目開き 45  $\mu$ m、38  $\mu$ m、  
 32  $\mu$ m、25  $\mu$ m、20  $\mu$ m  
 の篩いを用いて実施し、各々の  
 体積平均粒子径はレーザー回折  
 式粒度分布測定装置を用いて測  
 定を行った。

## 【0018】

B-1-1 ; 住友化学 (株) ス  
 ミセーフ (商標) P を篩い分け  
 して得た、体積平均粒子径 6  $\mu$   
 m のポリリン酸アンモニウム  
 B-1-2 ; 住友化学 (株) ス  
 ミセーフ (商標) P を篩い分け  
 して得た、体積平均粒子径 12  
 $\mu$ m のポリリン酸アンモニウム  
 B-1-3 ; 住友化学 (株) ス  
 ミセーフ (商標) P を篩い分け  
 して得た、体積平均粒子径 35  
 $\mu$ m のポリリン酸アンモニウム  
 B-1-4 ; 住友化学 (株) ス  
 ミセーフ (商標) P を篩い分け  
 して得た、体積平均粒子径 55  
 $\mu$ m のポリリン酸アンモニウム  
 B-1-4 ; 住友化学 (株) ス  
 ミセーフ (商標) P、体積平均  
 粒子径 20  $\mu$ m のポリリン酸ア  
 ンモニウム  
 B-2-1 ; ヘキスト (株) ホ  
 スタフレーム (商標) AP42  
 2 を篩い分けして得た、体積平  
 均粒子径 6  $\mu$ m のポリリン酸ア

## [The content of the use component]

A. Polyoxymethylene resin  
 A-1; Made by Asahi Kasei Corporation, Tenac  
 C(trademark) 4510 (MI:10 g/10min.)  
 A-2; Made by Asahi Kasei Corporation, Tenac  
 4010 (MI:10 g/10min.) (trademark)  
 B. Flame retardant;  
 Sieving of a flame retardant is implemented  
 using an opening 45 micrometer, 38  
 micrometer, 32 micrometer, 25 micrometer, and  
 20 micrometer sieve, each volume average  
 particle diameter measured using the laser  
 diffraction -type particle-size-distribution  
 measuring device.

## [0018]

B-1-1; the ammonium poly phosphate of 6  
 micrometer of volume average particle diameter  
 obtained by sifting out Sumitomo-Chemical  
 SUMISAFE (trademark) P  
 B-1-2; the ammonium poly phosphate of 12  
 micrometer of volume average particle diameter  
 obtained by sifting out Sumitomo-Chemical  
 SUMISAFE (trademark) P  
 B-1-3; the ammonium poly phosphate of 35  
 micrometer of volume average particle diameter  
 obtained by sifting out Sumitomo-Chemical  
 SUMISAFE (trademark) P  
 B-1-4; the ammonium poly phosphate of 55  
 micrometer of volume average particle diameter  
 obtained by sifting out Sumitomo-Chemical  
 SUMISAFE (trademark) P  
 B-1-4; Sumitomo-Chemical SUMISAFE P  
 (trademark)  
 The ammonium poly phosphate of 20  
 micrometer of volume average particle diameter  
 B-2-1; the ammonium poly phosphate of 6  
 micrometer of volume average particle diameter  
 obtained by sifting out the Hoechst Hosta flame  
 (trademark) AP422  
 B-2-2; the ammonium poly phosphate of 16  
 micrometer of volume average particle diameter  
 obtained by sifting out the Hoechst Hosta flame

ンモニウム

B-2-2; ヘキスト (株) ホスタフレイム (商標) AP 422 を篩い分けして得た、体積平均粒子径  $16 \mu\text{m}$  のポリリン酸アンモニウム

B-2-3; ヘキスト (株) ホスタフレイム (商標) AP 422 を篩い分けして得た、体積平均粒子径  $35 \mu\text{m}$  のポリリン酸アンモニウム

B-2-4; ヘキスト (株) ホスタフレイム (商標) AP 422 を篩い分けして得た、体積平均粒子径  $51 \mu\text{m}$  のポリリン酸アンモニウム

B-2-5; ヘキスト (株) ホスタフレイム (商標) AP 422、体積平均粒子径  $16 \mu\text{m}$  のポリリン酸アンモニウム

B-3-1; チッソ (株) テラージュ (商標) C 60、体積平均粒子径  $6 \mu\text{m}$  の樹脂被覆型ポリリン酸アンモニウム

B-3-2; チッソ (株) テラージュ (商標) C 70 を篩い分けして得た、体積平均粒子径  $15 \mu\text{m}$  の樹脂被覆型ポリリン酸アンモニウム

B-3-3; チッソ (株) テラージュ (商標) C 70 を篩い分けして得た、体積平均粒子径  $20 \mu\text{m}$  の樹脂被覆型ポリリン酸アンモニウム

B-3-4; チッソ (株) テラージュ (商標) C 70 を篩い分けして得た、体積平均粒子径  $35 \mu\text{m}$  の樹脂被覆型ポリリン酸アンモニウム

B-3-5; チッソ (株) テラージュ (商標) C 70、体積平均粒子径  $20 \mu\text{m}$  の樹脂被覆型

(trademark) AP422

B-2-3; the ammonium poly phosphate of 35 micrometer of volume average particle diameter obtained by sifting out the Hoechst Hosta flame (trademark) AP422

B-2-4; the ammonium poly phosphate of 51 micrometer of volume average particle diameter obtained by sifting out the Hoechst Hosta flame (trademark) AP422

B-2-5; Hoechst Hosta flame AP422 (trademark), the ammonium poly phosphate of 16 micrometer of volume average particle diameter

B-3-1; Chisso-Corporation TERRAJU C60 (trademark), the resin coated type ammonium poly phosphate of 6 micrometer of volume average particle diameter

B-3-2; the resin coated type ammonium poly phosphate of 15 micrometer of volume average particle diameter obtained by sifting out Chisso-Corporation TERRAJU (trademark) C70

B-3-3; the resin coated type ammonium poly phosphate of 20 micrometer of volume average particle diameter obtained by sifting out Chisso-Corporation TERRAJU (trademark) C70

B-3-4; the resin coated type ammonium poly phosphate of 35 micrometer of volume average particle diameter obtained by sifting out Chisso-Corporation TERRAJU (trademark) C70

B-3-5; Chisso-Corporation TERRAJU C70 (trademark), the resin coated type ammonium poly phosphate of 20 micrometer of volume average particle diameter

B-3-6; Chisso-Corporation TERRAJU C80 (trademark), the resin coated type ammonium poly phosphate of 20 micrometer of volume average particle diameter

B-4; melamine (volume average particle diameter 5 micrometer); made by Nissan-Chemical Industry

B-5; melem (volume average particle diameter 7 micrometer); made by Nissan-Chemical Industry

B-6; 1,2- bis-(3,5- diamino -2,4,6-triazinyl) ethane (volume average particle diameter 5 micrometer)

B-7;

It mixes stirring 1,2- bis-(3,5- diamino -2,4,6-



ポリリン酸アンモニウム

B-3-6; チッソ (株) テラ  
ージュ (商標) C80、体積平  
均粒子径  $20\ \mu\text{m}$  の樹脂被覆型  
ポリリン酸アンモニウム

B-4; メラミン (体積平均粒  
子径  $5\ \mu\text{m}$ ); 日産化学工業  
(株) 製

B-5; メレム (体積平均粒子  
径  $7\ \mu\text{m}$ ); 日産化学工業 (株)  
製

B-6; 1, 2-ビス- (3,  
5-ジアミノ-2, 4, 6-トリ  
アジニル) エタン (体積平均  
粒子径  $5\ \mu\text{m}$ )

B-7; 1, 2-ビス- (3,  
5-ジアミノ-2, 4, 6-トリ  
アジニル) ブタン (1 モル)  
とイソシアヌル酸 (2 モル) と  
を  $80^\circ\text{C}$  の水に攪拌しながら混  
合して 10 時間反応させ、生成  
した沈殿物を濾別し、乾燥後粉  
砕して得られた体積平均径  $10\ \mu\text{m}$  の白色粉末

C. 耐衝撃性改良材

C-1; 武田パーデシエウレ  
タン工業 (株) 製、エラストラ  
ン ET680L-10 (イソシ  
アネート化合物としてイソホロ  
ンジイソシアネート 3 量体を上  
記ウレタンに対して、5 Wt%  
併用)

C-2; 東洋紡 (株) 製、ミラ  
クトラン P22M

C-3; 武田薬品工業 (株) 製、  
スタファロイド PO-143

C-4; 信越化学工業 (株) 製、  
シリコーンゴムパウダー KMP  
597

triazinyl) butane (1 mol) and an isocyanuric acid  
(2 mol) in the water of  $80^\circ\text{C}$ , and  
is made to react for 10 hours.

The white powder of 10 micrometer of volume  
mean diameters obtained by separating by  
filtration the formed deposit and grinding after  
drying

C. A shock-proof improvement material

C-1; Made by Takeda Badische Urethane  
Industry, Elastollan ET680 L-10 (5Wt% is  
combined use with respect to said urethane  
about an isophorone diisocyanate trimer as an  
isocyanate compound)

C-2; Made by Toyobo Co., Ltd., Miractolan  
P22M

C-3; Made by Takeda-Chemical Industry,  
Stafalloyd PO-143

C-4; Made by Shinetu-Chemical Industry,  
silicone rubber powder KMP597

#### 【評価方法】

(1) アイゾット衝撃強さ; A

#### 【The evaluation method】

(1) The Izod shock strength;

STM D256に基づき、温度23℃、ノッチ有りにて測定。

(2) 引張強度、伸度；ASTM D638に基づいて測定。

(3) 曲げ強度、曲げ弾性率；ASTM D790に基づいて測定。

(4) 難燃性；UL規格94に準じて、128×12.8×3.5 mmの試験片を用いて測定を行った。評価は試験片5本の第1接炎および第2接炎後の燃焼秒数の平均値と最大燃焼秒数および滴下の有無で行った。

【0019】

**【実施例1】**

ポリオキシメチレン樹脂（A-1）70重量部、難燃剤（B-1-1）30重量部を190℃にて温度調整されたラボプラストミル（東洋精機（株）製）を用いて、窒素雰囲気下にて3分間熔融混練した後取出し、冷却粉碎した。この粉碎品を80℃で5時間乾燥後、200℃に温度調整された圧縮成形機で成形し、3.5 mm厚の平板を得た。この平板から128×12.8×3.5（mm）の試験片を切削し評価を行った。結果を表1に示す。なお、試験に用いた平板中の難燃剤（B-1-1）の分散状態を透過型電子顕微鏡で測定した結果、凝集は認められず分散粒子径は6 μmであった。以下に示す実施例、比較例においても同様の測定を行ったが、測定誤差の範囲で添加した難燃剤と同粒子径であった。

Based on ASTM D256, it measured in temperature 23 degrees-Celsius and with a notch.

(2) A tensile strength, elasticity;

It measured based on ASTM D638.

(3) Bending strength, bending elastic modulus; It measured based on ASTM D790.

(4) Flame-retardant;

According to UL specification 94, it measured using the 128\*12.8\*3.5 mm test piece.

Evaluation was performed by the mean value of the number of combustion seconds after the 1st flame contact and 2nd flame contact of five test pieces, the number of the maximum combustion seconds, and the existence of dropping.

【0019】

**【Example 1】**

After melt-kneading 70 weight-parts of (A-1) polyoxymethylene resins, and 30 weight-parts of (B-1-1) flame retardants for 3 minutes in nitrogen atmosphere using the Lab-plast mill (Made by Toyo Seiki Co., Ltd.) by which the temperature control was carried out at 190 degrees-Celsius, was taken out and carried out cooling grinding.

After drying these grinding goods at 80 degrees-Celsius for 5 hours, it shaped with the compacting machine by which the temperature control was carried out to 200 degrees-Celsius, and the 3.5-mm-thickness flat plate was obtained.

It evaluated by cutting off the test piece of 128\*12.8\*3.5 (mm) from this flat plate.

A result is shown to Table 1.

In addition, the dispersion state of the flame retardant in the flat plate used for the examination (B-1-1) was measured by the transmission electron microscope.

Consequently, aggregation was not accepted but the diameter of a dispersed particle was 6 micrometer.

The similar measurement was performed also in the Example and Comparative example

which are shown below.

However, it was the same particle diameter as the flame retardant added in the range of a measurement error.

**【0020】**

**[0020]**

**【実施例2～7】**

実施例1の難燃剤を表1に示すものに変更する以外は実施例1と同様に評価を行った。結果を表1に示す。

**[Example 2-7]**

It evaluated like Example 1 except altering the flame retardant of Example 1 into what is shown to Table 1.

A result is shown to Table 1.

**【0021】**

**[0021]**

**【比較例1～5】**

実施例1の難燃剤を表1に示すものに変更する以外は実施例1と同様に評価を行った。結果を表1に示す。

**[Comparative Examples 1-5]**

It evaluated like Example 1 except altering the flame retardant of Example 1 into what is shown to Table 1.

A result is shown to Table 1.

**【0022】**

**[0022]**

**【実施例8、9】**

実施例1のポリオキシメチレン樹脂と難燃剤の量を表1に示す量に変更する以外は実施例1と同様に評価を行った。結果を表1に示す。

**[Example 8, 9]**

It evaluated like Example 1 except altering the amount of the polyoxymethylene resin and flame retardant of Example 1 into the amount shown to Table 1.

A result is shown to Table 1.

**【0023】**

**[0023]**

**【比較例6】**

実施例1の難燃剤を表1に示すものに変更する以外は実施例1と同様に評価を行った。結果を表1に示す。

**[Comparative Example 6]**

It evaluated like Example 1 except altering the flame retardant of Example 1 into what is shown to Table 1.

A result is shown to Table 1.

**【0024】**

**[0024]**

**【比較例 7】**

実施例 1 のポリオキシメチレン樹脂 (A-1) 100 重量部のみを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

**[Comparative Example 7]**

It evaluated like Example 1 only using 100 weight-parts (A-1) of polyoxymethylene resins of Example 1.

A result is shown to Table 1.

**【0025】****[0025]****【実施例 10】**

実施例 1 の難燃剤の量を 20 重量部とし、さらに (B-4) を 10 重量部を添加する以外は実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

**[Example 10]**

It evaluated like Example 1 except making the amount of the flame retardant of Example 1 into 20 weight-parts, and further adding 10 weight-parts for (B-4).

A result is shown in Table 2.

**【0026】****[0026]****【実施例 11】**

実施例 10 の難燃剤の量を表 2 に示す量に変更する以外は実施例 10 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

**[Example 11]**

It evaluated like Example 10 except altering the amount of the flame retardant of Example 10 into the amount shown in Table 2.

A result is shown in Table 2.

**【0027】****[0027]****【比較例 8、9】**

実施例 10 の難燃剤を表 2 に示す難燃剤に変更する以外は実施例 10 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

**[Comparative example 8, 9]**

It evaluated like Example 10 except altering the flame retardant of Example 10 into the flame retardant shown in Table 2.

A result is shown in Table 2.

**【0028】****[0028]****【実施例 12～14】**

実施例 10 の難燃剤を表 2 に示す難燃剤に変更する以外は実施例 10 と同様に評価を行った。

**[Example 12-14]**

It evaluated like Example 10 except altering the flame retardant of Example 10 into the flame retardant shown in Table 2.

A result is shown in Table 2.

結果を表 2 に示す。

**【 0 0 2 9 】**

**[0029]**

**【比較例 1 0】**

実施例 1 0 の難燃剤を表 2 に示す難燃剤に変更する以外は実施例 1 0 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

**[Comparative Example 10]**

It evaluated like Example 10 except altering the flame retardant of Example 10 into the flame retardant shown in Table 2. A result is shown in Table 2.

**【 0 0 3 0 】**

**[0030]**

**【実施例 1 5 ～ 2 0】**

実施例 1 0 の難燃剤を表 2 に示す難燃剤に変更する以外は実施例 1 0 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

**[Example 15-20]**

It evaluated like Example 10 except altering the flame retardant of Example 10 into the flame retardant shown in Table 2. A result is shown in Table 2.

**【 0 0 3 1 】**

**[0031]**

**【実施例 2 1、2 2】**

実施例 1 0 の難燃剤を表 2 に示す量に変更する以外は実施例 1 0 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

**[Example 21, 22]**

It evaluated like Example 10 except altering the flame retardant of Example 10 into the amount shown in Table 2. A result is shown in Table 2.

**【 0 0 3 2 】**

**[0032]**

**【比較例 1 1】**

実施例 1 0 の難燃剤を表 2 に示す量に変更する以外は実施例 1 0 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

**[Comparative Example 11]**

It evaluated like Example 10 except altering the flame retardant of Example 10 into the amount shown in Table 2. A result is shown in Table 2.

**【 0 0 3 3 】**

**[0033]**

**【実施例 2 3】**

ポリオキシメチレン樹脂 (A-

**[Example 23]**

65 weight-parts (A-1) of polyoxymethylene resins, 20 weight-parts (B-1-1) of flame

1) 65重量部、難燃剤(B-1-1) 20重量部と(B-4) 10重量部および耐衝撃性改良剤(C-1) 5重量部を190℃に温度調節されたラボプラストミル(東洋精機(株)製)を用いて、窒素雰囲気下にて3分間熔融混練した後取出し、冷却粉碎した。この粉碎品を実施例1と同様に評価を行った。結果を表3に示す。

【0034】

## 【実施例24~31】

実施例23のポリオキシメチレン樹脂と難燃剤および表3に示す耐衝撃性改良剤に変更する以外は実施例23と同様に評価を行った。結果を表3に示す。

【0035】

## 【実施例32】

実施例5のポリオキシメチレン樹脂を(A-2)に変更する以外は実施例5と同様に評価を行った。結果を表3に示す。

【0036】

## 【実施例33】

実施例12のポリオキシメチレン樹脂を(A-2)に変更する以外は実施例12と同様に評価を行った。結果を表3に示す。

【0037】

retardants, 10 weight-parts of (B-4), and 5 weight-parts (C-1) of shock-proof improvement agents were melt-kneaded for 3 minutes in nitrogen atmosphere using the Lab-plast mill (Made by Toyo Seiki Co., Ltd.) by which the temperature is controlled at 190 degrees-Celsius.

After that, it took out and cooling grinding was carried out.

These grinding goods were evaluated like Example 1.

A result is shown in Table 3.

[0034]

## [Example 24-31]

It evaluated like Example 23 except altering into the polyoxymethylene resin of Example 23, a flame retardant, and the shock-proof improvement agent shown in Table 3.

A result is shown in Table 3.

[0035]

## [Example 32]

It evaluated like Example 5 except altering the polyoxymethylene resin of Example 5 into (A-2).

A result is shown in Table 3.

[0036]

## [Example 33]

It evaluated like Example 12 except altering the polyoxymethylene resin of Example 12 into (A-2).

A result is shown in Table 3.

[0037]

**【比較例 12】**

実施例 32 のポリオキシメチレン樹脂を (A-2) を 100 重量部のみ用いて、実施例 32 と同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

**【0038】****【実施例 34】**

ポリオキシメチレン樹脂 (A-1) 70 重量部、難燃剤 (B-1-5) 23 重量部、(B-4) 7 重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合した後、190℃にて温度調整されたPCM-30 二軸押出機 (池貝鉄工 (株) 製) を用いて、混練押出を行いペレットを得た。得られたペレットを 80℃で 5 時間乾燥後、200℃に温度調整された IS-80AM 射出成形機 (東芝機械 (株) 製) を用いて物性測定用の試験片を得た。この試験片を用いて各種の評価を行った。結果を表 4 に示す。

**【0039】****【実施例 35~45】**

実施例 34 と同様に表 4 に記載のものを用いて実施した。結果を表 4 に示す。

**【0040】****【比較例 13】**

実施例 34 のポリオキシメチレン樹脂 (A-1) を 100 重量部のみ用いて実施例-34 同様

**[Comparative Example 12]**

It evaluated like Example 32 only using 100 weight-parts (A-2) of polyoxymethylene resins of Example 32.

A result is shown in Table 3.

**[0038]****[Example 34]**

After mixing 70 weight-parts (A-1) of polyoxymethylene resins, 23 weight-parts (B-1-5) of flame retardants, and 7 weight-parts of (B-4) using a Henschel mixer, using PCM-30 twin-screw extruder (Ikegai Corporation make) by which the temperature was controlled at 190 degrees-Celsius, kneading was extruded and the pellet was obtained.

After drying the obtained pellet at 80 degrees-Celsius for 5 hours, the test piece for a physical-property measurement was obtained using IS-80AM injection molding machine (Made by Toshiba Machine) by which the temperature was controlled at 200 degrees-Celsius.

Various evaluation was performed using this test piece.

A result is shown in Table 4.

**[0039]****[Example 35-45]**

It implemented using that in Table 4 like Example 34.

A result is shown in Table 4.

**[0040]****[Comparative Example 13]**

It evaluated like Example -34 only using 100 weight-parts (A-1) of polyoxymethylene resins of Example 34.

に評価を行った。結果を表4に A result is shown in Table 4.  
 示す。

【0041】

[0041]

【表1】

[Table 1]

		実施例 - 1	実施例 - 2	比較例 - 1	比較例 - 2	実施例 - 3	実施例 - 4	比較例 - 3	比較例 - 4	実施例 - 5	実施例 - 6	実施例 - 7	比較例 - 5	実施例 - 8	実施例 - 9	比較例 - 6	比較例 - 7	
組成	ポリオキシメチレン樹脂(A-1)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70				100	
	ポリオキシメチレン樹脂(B-1-1)	30												10	40	80		
	(B-1-2)		30															
	(B-1-3)			30														
	(B-1-4)				30													
	(B-2-1)					50												
	(B-2-2)						50											
	(B-2-3)							30										
	(B-2-4)								30									
	(B-3-1)									30								
	(B-3-2)										30							
	(B-3-3)											30						
	(B-3-4)												30					
結晶性	燃焼秒数	平均値	11.4	13.4	≥30	≥30	11.2	14.3	≥30	≥30	3.0	4.4	10.6	≥30	24.0	6.6	5.2	≥30
	(sec)	最大値	23.7	23.4	≥40	≥40	22.3	23.5	≥40	≥40	8.6	9.0	21.4	≥40	22.3	11.4	9.1	≥40
果	落下	有・無	なし	なし	なし	あり	なし	なし	あり	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	
	耐衝撃性	120d (kg・cm/cm)	3.2	2.5	1.8	1.5	3.2	2.4	1.8	1.5	3.6	3.8	2.5	1.7	4.0	2.2	0.9	5.0

First row (left to right): Example1, Example 2, Comparative example 1, Comparative example 2, Example 3, Example 4, Comparative example 3, Comparative example 4, Example 5, Example 6, Example 7, Comparative example 5, Example 8, Example 9, Comparative example 6, Comparative example 7

First column (top to bottom): Composition : Polyoxymethylene resin, Ammonium poly phosphate,

Result : Flame-retardant, The seconds of combustion, Mean value

Maximum value

Dropping Yes and No

Impact strength

4th row (left to right): No, No, No, Yes, No, No, No, Yes, No, No, No, No, No, No, No, No, Yes

【0042】

[0042]

【表2】

[Table 2]



		実施例 -10	実施例 -11	比較例 -8	比較例 -9	実施例 -12	実施例 -13	実施例 -14	比較例 -10	実施例 -15	実施例 -16	比較例 -17	実施例 -18	実施例 -19	実施例 -20	実施例 -21	比較例 -22	比較例 -11
組成	ポリオキシメチレン樹脂(A-1)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	ポリリン酸アモニア(B-1-1)	20								20		20		20		20	18	15
	(B-1-2)		20															
	(B-1-3)			20														
	(B-1-4)				20													
	(B-3-1)					20					20		20		20			
	(B-3-2)						20											
成分	メラミン化合物																	
	(B-4)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10					6	12	15
	(B-5)																	
	(B-6)											10	10					
試験	難燃性																	
	燃焼秒数 (sec)	8.4	10.4	24.8	≥80	2.7	3.1	5.8	20.5	6.1	3.2	5.9	2.6	6.2	3.7	3.5	10.2	≥30
結果	落下	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
	落下 120d (Kg/cm)	3.4	3.1	1.3	1.5	3.6	3.2	2.6	1.5	3.6	3.3	3.4	3.3	3.4	3.2	3.2	3.2	1.3

First row (left to right): Example 10, Example 11, Comparative example 8, Comparative example 9, Example 12, Example 13, Comparative example 14, Comparative example 10, Example 15, Example 16, Example 17, Example 18, Example 19, Example 20, Example 21, Example 22, Comparative example 11  
 First column (top to bottom): Composition : Polyoxymethylene resin, Ammonium poly phosphate, Melamine compound

Result : Flame-retardant, The seconds of combustion, Mean value

Maximum value

Dropping Yes and No

Impact strength

5th row (left to right): No, No, No, No, No, No, No, No, No, No, No, No, No, No, No, No, No, No, Yes,

【0043】

[0043]

【表3】

[Table 3]

		実施例 -23	実施例 -24	実施例 -25	実施例 -26	実施例 -27	実施例 -28	実施例 -29	実施例 -30	実施例 -31	実施例 -32	実施例 -33	比較例 -12
組成	* ポリオキシメチレン樹脂(A-1)	65	60	65	60	65	60	65	60	55			
	(A-2)										70	60	100
	* リン酸アモニウム(B-1-1)	20	20	20	20						50		
	(B-3-1)					20	20	20	20	20		20	
	メラミン化合物(B-4)	10	10	10	10	10	10	10	10	10		10	
成分	耐衝撃改良剤(C-1)	5	10										
	(C-2)			5	10								
	(C-3)					5	10						
	(C-4)							5	10	15			
結果	難燃性												
	燃焼秒数 平均値	10.4	14.1	11.3	16.7	9.8	15.1	3.5	8.9	4.5	4.8	8.9	≥80
	(sec) 最大値	19.7	22.5	21.7	28.4	17.0	25.2	6.2	7.2	9.0	9.5	8.0	≥40
	滴下 有・無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
果	耐衝撃性												
	I <sub>zod</sub> (Kg. cm/cm)	3.8	4.2	3.9	4.4	4.1	4.9	4.1	4.9	5.6	8.5	8.4	5.5

First row (left to right): Example 23, Example 24, Example 25, Example 26, Example 27, Example 28, Example 29, Example 30, Example 31, Example 32, Example 33, Example 12,

First column (top to bottom): Composition : Polyoxymethylene resin, Ammonium poly phosphate, Melamine compound, Shock-proof improvement agent,

Result : Flame-retardant, The seconds of combustion, Mean value

Maximum value

Dropping Yes and No

Impact strength

6th row (left to right): No, No, No, No, No, No, No, No, No, No, No, Yes

【 0 0 4 4 】

[0044]

【表 4】

[Table 4]

		実施例 -34	実施例 -35	実施例 -36	実施例 -37	実施例 -38	実施例 -39	実施例 -40	実施例 -41	実施例 -42	実施例 -43	実施例 -44	実施例 -45	比較例 -18
組成	* リキソメチレン樹脂 (A-1)	70	70	65	70	70	65	70	70	65	70	70	65	100
	* リン酸アモニウム (B-1-5)	28	28	23		23	23							
	(B-2-5)				23	23	23							
	(B-3-5)							28	28	28			28	
成分	(B-3-6)										28	28	28	
	メラミン化合物 (B-4)	7		7	7		7	7		7	7		7	
	(B-5)		7			7			7			7		
結果	耐衝撃改良剤 (C-2)			5			5			5			5	
	耐衝撃性													
	1 zod (Kg. cm/cm)	3.5	3.4	4.3	3.6	3.6	4.1	3.6	3.5	4.2	3.8	3.6	4.2	5.5
	引張強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	860	850	860	870	860	850	880	840	840	800	810	800	600
結果	引張伸度 (%)	5	7	11	8	9	14	9	10	12	10	10	15	30
	曲げ強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	760	740	720	750	740	730	680	690	670	650	640	630	790
	曲げ弾性率 (Kg/cm <sup>2</sup> )	28600	28000	28500	32000	33000	31000	26000	27000	26000	25000	25500	24000	26000
	難燃性													
結果	燃焼秒数 平均値	12.0	11.3	13.2	4.2	4.3	8.5	5.0	4.8	5.1	6.2	5.1	7.1	≥50
	(sec) 最大値	28.8	24.6	27.6	14.0	14.7	20.4	11.0	11.8	18.4	14.9	13.0	12.1	≥40
	滴下 有・無	無し	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	あり

First row (left to right): Example 34, Example 35, Example 36, Example 37, Example 38, Example 39, Example 40, Example 41, Example 42, Example 43, Example 44, Example 45, Comparative Example 13

First column (top to bottom): Composition : Polyoxymethylene resin, Ammonium poly phosphate, Melamine compound, Shock-proof improvement agent,

Result : Impact strength, Tensile strength, Tensile elongation, Bending strength, Bending-elastic-modulus,

Flame-retardant, The seconds of combustion, Mean value

Maximum value

Dropping Yes and No

11th row (left to right): No, Yes

【0045】

[0045]

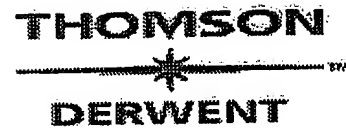
#### 【発明の効果】

本発明は、難燃性と耐衝撃性に優れた難燃材料の開発が可能となった。さらに、耐衝撃性改良剤を加える事で耐衝撃性のレベルアップが可能である。以上の様に、本発明の組成物は難燃性を要求される用途への新たな展開が期待される。

#### 【EFFECT OF THE INVENTION】

Development of the incombustible material which was excellent in flame-retardant and the impact strength of this invention was completed. Furthermore, an improvement shock-proof by adding a shock-proof improvement agent can be performed.

As mentioned above, the new development to the application as which a flame retardance is required of the composition of this invention is anticipated.



## DERWENT TERMS AND CONDITIONS

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)  
["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

**Szekely, Peter**

---

**From:** Pratt, Christopher  
**Sent:** Thursday, January 30, 2003 3:59 PM  
**To:** Szekely, Peter  
**Subject:** mix up

I just got a call from an attorney who only received part of my action for 9/218972. He said some of the papers were part of your action for 9/485165, an allowance. Apparently some of the papers must have gotten mixed up in the mail room.? Just wanted to let you know.

Chris Pratt  
1771

# Request Form for Translation

Translation Branch  
The world of foreign prior art to you.

Translations

U. S. Serial No. : 091786,721  
Requester's Name: Peter Szekely  
Phone No. : 308-2460  
Fax No. : \_\_\_\_\_  
Office Location: CP3 4D13  
Art Unit/Org. : 1714  
Group Director: Stone  
Is this for Board of Patent Appeals? No

PTO 2003-1168  
S.T.I.C. Translations Branch

Date of Request: 12/23/02  
Date Needed By: 2/3/03  
(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Phone: 308-0881  
Fax: 308-0989  
Location: Crystal Plaza 3/4  
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH: \_\_\_\_\_

## Document Identification (Select One):

\*\* (Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)\*\*

- ☒ Patent Document No. 9-324105  
Language Japanese  
Country Code JP  
Publication Date 12/16/1997  
No. of Pages \_\_\_\_\_ (filled by STIC)
- ☐ Article Author \_\_\_\_\_  
Language \_\_\_\_\_  
Country \_\_\_\_\_
- ☐ Other Type of Document \_\_\_\_\_  
Country \_\_\_\_\_  
Language \_\_\_\_\_

## Document Delivery (Select Preference):

☐ Delivery to nearest EIC/Office Date: \_\_\_\_\_ (STIC Only)  
☒ Call for Pick-up Date: 2.5.03 (STIC Only)  
☐ Fax Back Date: \_\_\_\_\_ (STIC Only)

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

Y (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

N (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

N (Yes/No)

## STIC USE ONLY

### Copv/Search

Processor: \_\_\_\_\_  
Date assigned: \_\_\_\_\_  
Date filled: \_\_\_\_\_  
Equivalent found: \_\_\_\_\_ (Yes/No)  
Doc. No.: \_\_\_\_\_  
Country: \_\_\_\_\_

Remarks: \_\_\_\_\_

### Translation

Date logged in: \_\_\_\_\_  
PTO estimated words: \_\_\_\_\_  
Number of pages: 27  
In-House Translation Available: \_\_\_\_\_  
In-House: \_\_\_\_\_ Contractor: \_\_\_\_\_  
Translator: \_\_\_\_\_ Name: DW  
Assigned: \_\_\_\_\_ Priority: S  
Returned: \_\_\_\_\_ Sent: 12-23-02  
Returned: 12/27/02  
2.5-03

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09324105 A**

(43) Date of publication of application: 16 . 12 . 97

(51) Int. Cl.

**C08L 59/00**  
**C08L 59/00**  
**C08K 3/32**  
**C08K 5/3467**  
**/(C08L 59/00 , C08L 75:04 ), (C08L 59/00 , C08L 51:04 ), (C08L 59/00 , C08L 83:04 ), (C08L 59/00 , C08L 23:00 )**

(21) Application number: **08143974**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(22) Date of filing: 06 . 06 . 96

(72) Inventor: **HORIO MITSUHIRO**

(54) **FLAME-RETARDED RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition composed of a polyoxymethylene resin and a flame-retardant consisting of an ammonium polyphosphate having a specific particle diameter or its combination with a melamine compound and having excellent flame-retardancy, impact resistance, etc.

**SOLUTION:** This composition is composed of (A) 90-50 pts.wt. of a polyoxymethylene resin and (B) 10-50 pts.wt. of a flame-retardant consisting of an ammonium polyphosphate or a combination of an ammonium

polyphosphate with a melamine compound. The volumeaverage particle diameter of the ammonium polyphosphate is  $\leq 30\mu\text{m}$ . The amounts of the ammonium polyphosphate and the melamine compound in the component B are preferably 100-60 pts.wt. and 0-40 pts.wt., respectively. The composition is preferably compounded further with (C) 1-40 pts.wt. of an impact modifier in addition to the components A and B based on 100 pts.wt. of the component A. Polyoxymethylene resin can be imparted with flame-retardancy by this process while keeping the characteristic excellent properties of the resin to obtain a material applicable in a wide field.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 3 2 4 1 0 5

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 8 L 59/00	LML		C O 8 L 59/00	LML
	LMP			LMP
C O 8 K 3/32			C O 8 K 3/32	
5/3467			5/3467	
// (C O 8 L 59/00				
審査請求 未請求 請求項の数 7			O L	(全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-143974  
(22) 出願日 平成8年(1996)6月6日

(71) 出願人 000000033  
旭化成工業株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
(72) 発明者 堀尾 光宏  
岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業  
株式会社内

PTO 2003-1168  
S.T.I.C. Translations Branch

(54) 【発明の名称】 難燃樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ポリオキシメチレン樹脂固有の優れた物性を保持して、これに難燃性を付与し、従来その使用が制限されていた分野へ材料を提供する。

【解決手段】 (A) ポリオキシメチレン樹脂 90～50重量部及び (B) ポリリン酸アンモニウム単独またはポリリン酸アンモニウムとメラミン化合物よりなる難燃剤 10～50重量部からなる組成物において、(B) 成分のポリリン酸アンモニウムの体積平均粒子径が 30  $\mu$  m 以下であることを特徴とする樹脂組成物である。



【特許請求の範囲】

【請求項１】 （Ａ）ポリオキシメチレン樹脂９０～５０重量部及び（Ｂ）ポリリン酸アンモニウム単独またはポリリン酸アンモニウムとメラミン化合物よりなる難燃剤１０～５０重量部からなる組成物において、（Ｂ）成分のポリリン酸アンモニウムの体積平均粒子径が３０μm以下であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項２】（Ｂ）の難燃剤成分に用いられるポリリン酸アンモニウムとメラミン化合物の割合が、ポリリン酸アンモニウム１００～６０重量部、メラミン化合物０～４０重量部の範囲であることを特徴とする請求項１記載の樹脂組成物。

【請求項3】 (B)成分のポリリン酸アンモニウムが、樹脂被覆されたものであることを特徴とする請求項1又は2記載の樹脂組成物。

【請求項4】 (B)成分のメラミン化合物がメラミン、ベンズグアナミン、メラム、メレム、メロン、1, 2-ビス- (3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) エタン、1, 3-ビス- (3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) プロパン、1, 4-ビス- (3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) ブタン、1, 5-ビス- (3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) ペンタン、1, 6-ビス- (3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) ヘキサン、1, 3, 6-トリス- (3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) ヘキサン、あるいはこれらのメラミン化合物とメチロール、アルキル、アリル、シアヌル酸、イソシアヌル酸等の誘導体の単独又は2種以上の混合物よりなることを特徴とする請求項1、2又は3記載の樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1、2、3又は4記載の樹脂組成物に、(C)耐衝撃性改良材を(A)成分100重量部に対して、1～40重量部配合してなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項6】 (C)耐衝撃性改良材が可塑性ポリウレタン、ゴム状ポリマーのコアとガラス状ポリマーのシェルを有するコアシェルポリマー、微粒子状シリコンゴム、オレフィン系エラストマーの少なくとも1種であることを特徴とする請求項5記載の樹脂組成物。

【請求項 7】 ポリオキシメチレン樹脂が両末端をエーテル結合、エステル結合などで封鎖されたポリオキシメチレンホモポリマーあるいはオキシアルキレン単位を含むポリオキシメチレンコポリマーおよび片末端が異種成分で封鎖されたポリオキシメチレンブロックコポリマーであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性に優れたポリ

らに詳しくは、難燃化による耐衝撃性や摺動性の低下防止した実用に耐え得る樹脂組成物である。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】ポリオキシメチレン樹脂はバランスのとれた機械的性質と優れた成形性をもつエンジニアリング樹脂として、自動車部品、電子電気機器部品、工業雑貨、玩具、部品等として、広範な分野に用いられている。しかし、ポリオキシメチレン樹脂は可燃性であるため、用途によってはその使用が制限されてきた。従って、その固有の優れた物性を保持してこれに難燃性を付与する事は工業的に大きな意義がある。従来、ポリオキシメチレン樹脂に難燃性を付与する方法としては種々の提案がなされている。しかし、以下に従来から知られている樹脂の難燃化機構とポリオキシメチレン樹脂への対応を述べるが、要約するとポリオキシメチレン樹脂は樹脂自身の特性から難燃化は非常に難しいのが現状であった。

【0003】①不燃性ガスによる酸素の遮断；ポリオキシメチレン樹脂は酸素の含有量が多く、外部よりの供給酸素が少なくとも燃焼する。ちなみにポリエチレンとの比較では必要酸素量は約30%で良い。従って、不燃ガスによる酸素の遮断を難燃機構とするハロゲン系難燃剤は効果がない。また、熱分解で生じるハロゲンが樹脂の分解を促進するため、成形加工が難しい。

【0004】②金属水酸化物の脱水時の吸熱反応；ポリオキシメチレン樹脂は酸やアルカリに弱く、通常金属水酸化物が使用される量を添加すると樹脂の分解が生じ、成形加工が難しい。

③高温で熔融する物質で表面を被覆；比較的低温（30 0℃）で分解し可燃性のホルムアルデヒドガスを発生するため、より高温にならないと熔融しないホウ酸化合物等は効果がない。

【0005】④酸、アルカリによるポリマーの炭化；主鎖がC—O結合よりなるため、他のC—C結合からなるポリマーが酸素の供給を制限して脱水剤を作用させれば容易に炭化するのに対して、リン酸の様な脱水炭化剤を用いても表面の炭化は少なく効果は小さい。

ポリオキシメチレン樹脂の難燃化技術としては、特公昭43-22671号公報にリン酸アンモニウム、特開昭48-55940号公報に硫酸アンモニウム、塩化アンモニウムを難燃剤として用いた例が示されているが、難燃剤の吸湿性に問題があり、難燃性も不十分である。特公昭53-31899号公報にはリン酸グアニジン、メラミンとポリメタリン酸アンモニウムの組み合わせ、赤リンとトリアジン化合物等の配合物を難燃剤として用いる例が示されているが、リン酸グアニジンは吸水性に問題があり、赤リンはフォスフィン発生の問題があり好ましくない。特公昭53-31899号公報には、メラミンとポリメタリン酸アンモニウムの配合物を難燃剤として用いる例が示されているが、メラミンは吸水性に問題があり、ポリメタリン酸アンモニウムは吸湿性に問題がある。特公昭53-31899号公報には、メラミンとポリメタリン酸アンモニウムの配合物を難燃剤として用いる例が示されているが、メラミンは吸水性に問題があり、ポリメタリン酸アンモニウムは吸湿性に問題がある。

る記載は全くなく、また、同公報にはポリメタリン酸単独では実用的ではない旨の記載がある事からもポリメタリン酸アンモニウムの粒子径を微細にコントロールする技術思想ないと推測できる。特公昭55-35421号公報や特開昭52-103154号公報等にメラミン、グアナミン類とそれらの誘導体を難燃剤として用いる例が示されているが、添加量が非常に多く必要で耐衝撃性が著しく損なわれる問題がある。特公昭48-8734号公報にハロゲン系難燃剤、特開平4-318052号公報には塩化ビニル樹脂を用いた例が示されているが加工時に樹脂の分解が生じ好ましくない。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ポリオキシメチレン樹脂固有の優れた物性を保持して、これに難燃性を付与する事によって、従来その使用が制限されていた分野へ材料を提供する。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定粒子径のポリリン酸アンモニウムや該ポリリン酸アンモニウムとメラミン化合物の組み合わせ、さらにはポリリン酸アンモニウムの表面を樹脂で被覆されたものを用いる事でポリオキシメチレン樹脂の難燃化が実用レベルで可能となった。さらに耐衝撃性改良剤を用いる事で耐衝撃性の大幅に改良された組成物を見出した。以上の知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち本発明は、(A)ポリオキシメチレン樹脂90～50重量部及び(B)ポリリン酸アンモニウム単独またはポリリン酸アンモニウムとメラミン化合物よりなる難燃剤10～50重量部からなる組成物において、(B)成分のポリリン酸アンモニウムの体積平均粒子径が30 $\mu$ m以下であることを特徴とする樹脂組成物である。

【0009】更に、(C)耐衝撃性改良材として、可塑性ポリウレタン、ゴム状ポリマーのコアとガラス状ポリマーのシェルを有するコアシェルポリマー、微粒子状シリコンゴム、オレフィン系エラストマーの少なくとも1種を(A)成分100重量部に対して、1～40重量部配合することが好ましい。本発明において(A)成分として用いられるポリオキシメチレン樹脂は、ホルムアルデヒドの単量体またはその3量体(トリオキサン)や4量体(テトラオキサン)などの環状オリゴマーを重合し重合体の両末端をエーテル、エステル結合などで封鎖されたホモポリマーをはじめ、前記、トリオキサンやテトラオキサンとエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキソラン、グリコールのホルマル、ジグリコールのホルマルなどの環状エーテルとを共重合させて得られた、炭素数2～8のオキシアルキレン単位0.1～20重量%含有するオキシメチレンコポリマ

単位からなるセグメント50重量%以上と異種成分セグメント50重量%以下とを含有するオキシメチレンブロックコポリマーである。

【0010】本発明の(B)成分に用いられるポリリン酸アンモニウムは、一般に販売されているもので構わない。最近、ポリオレフィン樹脂の難燃剤として使われる様になり、これに伴って粒子径の微細化や耐水性のアップの目的で樹脂被覆されたものも開発されている。本発明におけるポリリン酸アンモニウムの粒子径は体積平均粒子径で30 $\mu$ m以下の物が用いられ、30 $\mu$ mを超えると難燃性や耐衝撃性が低下するため好ましくない。

【0011】本発明の(B)成分に用いられるポリリン酸アンモニウムの具体例としては、住友化学(株)スミセーフ(商標)P、ヘキスト(株)ホスタフレイム(商標)AP422等を篩い分けして用いることができる。また、樹脂被覆したポリリン酸アンモニウムとしては、チッソ(株)テラージュ(商標)C60、同C70等を篩い分けして用いることができる。

【0012】本発明において(B)成分に併用されるメラミン化合物はメラミン、ベンゾグアナミン、メラム、メレム、メロン、1,2-ビス-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)エタン、1,3-ビス-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)プロパン、1,4-ビス-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)ブタン、1-メチル-1,3-ビス-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)プロパン、1,5-ビス-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)ペンタン、1,6-ビス-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)ヘキサン、1,3,6-トリス-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)ヘキサン、1,4-ビス-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)ベンゼンあるいは、これらのメラミン化合物とメチロール、アルキル、シアヌル酸、イソシアヌル酸との誘導体の単独または2種以上の混合物である。メラミン化合物の粒子径は30 $\mu$ m以下が好ましく、更には20 $\mu$ m以下がより好ましい。

【0013】(B)成分における、ポリリン酸アンモニウムとメラミン化合物の割合はポリリン酸アンモニウム100～60重量部、メラミン化合物0～40重量部の範囲である。メラミン化合物の割合が40重量部を超えると難燃性が不十分であるため好ましくない。また、

(A)ポリオキシメチレン樹脂と(B)難燃剤の配合割合は(A)ポリオキシメチレン樹脂90～50重量部、

(B)難燃剤10～50重量部の範囲である。(B)成分が10重量部より少ないと難燃性が不十分で、50重量部を超えると耐衝撃性が低下するため好ましくない。

【0014】本発明の(C)成分に用いられる耐衝撃性改良剤は熱可塑性ポリウレタン、ゴム状ポリマーのコアとガラス状ポリマーのシェルを有するコアシェルポリマ

少なくとも1種である。その配合割合は(A)成分100重量部に対して、1~40重量部の範囲である。1重量部より少ない場合は耐衝撃性の改良効果が小さく、40重量部を超えると外観が悪くなるため好ましくない。

【0015】本発明の組成物には所望に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、従来プラスチック添加剤として慣用されているもの、たとえば、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、紫外線吸収剤、タルクなどの無機フィラー、顔料、カーボンブラック、離型剤、潤滑剤を添加してもよいし、また、通常ポリオキシメチレン樹脂に用いられている添加成分(例えば、ポリアミド、ポリ-β-アラニン共重合体、ポリアクリルアミド、メラミン、メラミンホルムアルデヒド縮合体、ステアリン酸カルシウム等)や撹動性改良剤(例えば、シリコンオイル、シリコン樹脂(微粒子パウダー含む)、テフロン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等)を添加しても良い。

【0016】本願の組成物は通常使われている熔融混練機を用いて使用するポリオキシメチレン樹脂の融点以上の温度で熔融混練しベライズすることができる。熔融混練機としては、ボラストミル、ニーダー、ロールミル、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機が挙げられ、単軸押出機、二軸押出機が好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】実施例および比較例で使用する成分および評価方法を以下に示す。

〔使用成分の内容〕

A. ポリオキシメチレン樹脂

A-1; 旭化成工業(株)製、テナックC(商標)4510(MI:10g/10分)

A-2; 旭化成工業(株)製、テナック(商標)4010(MI:10g/10分)

B. 難燃剤; 難燃剤の篩い分けは目開き45μm、38μm、32μm、25μm、20μmの篩いを用いて実施し、各々の体積平均粒子径はレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定を行った。

【0018】B-1-1; 住友化学(株)スミセーフ(商標)Pを篩い分けして得た、体積平均粒子径6μmのポリリン酸アンモニウム

B-1-2; 住友化学(株)スミセーフ(商標)Pを篩い分けして得た、体積平均粒子径12μmのポリリン酸アンモニウム

B-1-3; 住友化学(株)スミセーフ(商標)Pを篩い分けして得た、体積平均粒子径35μmのポリリン酸アンモニウム

B-1-4; 住友化学(株)スミセーフ(商標)Pを篩い分けして得た、体積平均粒子径55μmのポリリン酸

B-1-4; 住友化学(株)スミセーフ(商標)P、体積平均粒子径20μmのポリリン酸アンモニウム

B-2-1; ヘキスト(株)ホスタフレイム(商標)AP422を篩い分けして得た、体積平均粒子径6μmのポリリン酸アンモニウム

B-2-2; ヘキスト(株)ホスタフレイム(商標)AP422を篩い分けして得た、体積平均粒子径16μmのポリリン酸アンモニウム

B-2-3; ヘキスト(株)ホスタフレイム(商標)AP422を篩い分けして得た、体積平均粒子径35μmのポリリン酸アンモニウム

B-2-4; ヘキスト(株)ホスタフレイム(商標)AP422を篩い分けして得た、体積平均粒子径51μmのポリリン酸アンモニウム

B-2-5; ヘキスト(株)ホスタフレイム(商標)AP422、体積平均粒子径16μmのポリリン酸アンモニウム

B-3-1; チッソ(株)テラージュ(商標)C60、体積平均粒子径6μmの樹脂被覆型ポリリン酸アンモニウム

B-3-2; チッソ(株)テラージュ(商標)C70を篩い分けして得た、体積平均粒子径15μmの樹脂被覆型ポリリン酸アンモニウム

B-3-3; チッソ(株)テラージュ(商標)C70を篩い分けして得た、体積平均粒子径20μmの樹脂被覆型ポリリン酸アンモニウム

B-3-4; チッソ(株)テラージュ(商標)C70を篩い分けして得た、体積平均粒子径35μmの樹脂被覆型ポリリン酸アンモニウム

B-3-5; チッソ(株)テラージュ(商標)C70、体積平均粒子径20μmの樹脂被覆型ポリリン酸アンモニウム

B-3-6; チッソ(株)テラージュ(商標)C80、体積平均粒子径20μmの樹脂被覆型ポリリン酸アンモニウム

B-4; メラミン(体積平均粒子径5μm); 日産化学工業(株)製

B-5; メレム(体積平均粒子径7μm); 日産化学工業(株)製

B-6; 1, 2-ビス(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル)エタン(体積平均粒子径5μm)

B-7; 1, 2-ビス(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル)ブタン(1モル)とイソシアヌル酸(2モル)とを80℃の水に攪拌しながら混合して10時間反応させ、生成した沈殿物を濾別し、乾燥後粉碎して得られた体積平均径10μmの白色粉末

C. 耐衝撃性改良材

C-1; 武田バーディシエウレタン工業(株)製、エラストランET6000(商標)の粉末

に対して、5 W t %併用)

C-2; 東洋紡 (株) 製、ミラクトラン P 22 M

C-3; 武田薬品工業 (株) 製、スタファロイド P O - 1 4 3

C-4; 信越化学工業 (株) 製、シリコーンゴムパウダー KMP 5 9 7

#### 【評価方法】

(1) アイゾット衝撃強さ; ASTM D 2 5 6 に基づき、温度 2 3℃、ノッチ有りにて測定。

(2) 引張強度、伸度; ASTM D 6 3 8 に基づいて測定。

(3) 曲げ強度、曲げ弾性率; ASTM D 7 9 0 に基づいて測定。

(4) 難燃性; UL 規格 9 4 に準じて、1 2 8 × 1 2 . 8 × 3 . 5 mm の試験片を用いて測定を行った。評価は試験片 5 本の第 1 接炎および第 2 接炎後の燃焼秒数の平均値と最大燃焼秒数および滴下の有無で行った。

#### 【0019】

【実施例 1】ポリオキシメチレン樹脂 (A-1) 7 0 重量部、難燃剤 (B-1-1) 3 0 重量部を 1 9 0℃にて温度調整されたラボプラストミル (東洋精機 (株) 製) を用いて、窒素雰囲気下にて 3 分間熔融混練した後取出し、冷却粉碎した。この粉碎品を 8 0℃で 5 時間乾燥後、2 0 0℃に温度調整された圧縮成形機で成形し、3 . 5 mm 厚の平板を得た。この平板から 1 2 8 × 1 2 . 8 × 3 . 5 (mm) の試験片を切削し評価を行った。結果を表 1 に示す。なお、試験に用いた平板中の難燃剤 (B-1-1) の分散状態を透過型電子顕微鏡で測定した結果、凝集は認められず分散粒子径は 6 μm であった。以下に示す実施例、比較例においても同様の測定を行ったが、測定誤差の範囲で添加した難燃剤と同粒子径であった。

#### 【0020】

【実施例 2~7】実施例 1 の難燃剤を表 1 に示すものに変更する以外は実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0021】

【比較例 1~5】実施例 1 の難燃剤を表 1 に示すものに変更する以外は実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0022】

【実施例 8、9】実施例 1 のポリオキシメチレン樹脂と難燃剤の量を表 1 に示す量に変更する以外は実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0023】

【比較例 6】実施例 1 の難燃剤を表 1 に示すものに変更する以外は実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0024】

1) 1 0 0 重量部のみを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

#### 【0025】

【実施例 10】実施例 1 の難燃剤の量を 2 0 重量部とし、さらに (B-4) を 1 0 重量部を添加する以外は実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

#### 【0026】

【実施例 11】実施例 10 の難燃剤の量を表 2 に示す量に変更する以外は実施例 10 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

#### 【0027】

【比較例 8、9】実施例 10 の難燃剤を表 2 に示す難燃剤に変更する以外は実施例 10 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

#### 【0028】

【実施例 12~14】実施例 10 の難燃剤を表 2 に示す難燃剤に変更する以外は実施例 10 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

#### 【0029】

【比較例 10】実施例 10 の難燃剤を表 2 に示す難燃剤に変更する以外は実施例 10 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

#### 【0030】

【実施例 15~20】実施例 10 の難燃剤を表 2 に示す難燃剤に変更する以外は実施例 10 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

#### 【0031】

【実施例 21、22】実施例 10 の難燃剤を表 2 に示す量に変更する以外は実施例 10 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

#### 【0032】

【比較例 11】実施例 10 の難燃剤を表 2 に示す量に変更する以外は実施例 10 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

#### 【0033】

【実施例 23】ポリオキシメチレン樹脂 (A-1) 6 5 重量部、難燃剤 (B-1-1) 2 0 重量部と (B-4) 1 0 重量部および耐衝撃性改良剤 (C-1) 5 重量部を 1 9 0℃に温度調節されたラボプラストミル (東洋精機 (株) 製) を用いて、窒素雰囲気下にて 3 分間熔融混練した後取出し、冷却粉碎した。この粉碎品を実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0034】

【実施例 24~31】実施例 23 のポリオキシメチレン樹脂と難燃剤および表 3 に示す耐衝撃性改良剤に変更する以外は実施例 23 と同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0035】

【実施例 32】実施例 5 のポリオキシメチレン樹脂と

った。結果を表3に示す。

【0036】

【実施例33】実施例12のポリオキシメチレン樹脂を（A-2）に変更する以外は実施例12と同様に評価を行った。結果を表3に示す。

【0037】

【比較例12】実施例32のポリオキシメチレン樹脂を（A-2）を100重量部のみ用いて、実施例32と同様に評価を行った。結果を表3に示す。

【0038】

【実施例34】ポリオキシメチレン樹脂（A-1）70重量部、難燃剤（B-1-5）23重量部、（B-4）7重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合した後、190℃にて温度調整されたPCM-30二軸押出機（池貝鉄工（株）製）を用いて、混練押出を行いペレットを\*

\*得た。得られたペレットを80℃で5時間乾燥後、200℃に温度調整されたIS-80AM射出成形機（東芝機械（株）製）を用いて物性測定用の試験片を得た。この試験片を用いて各種の評価を行った。結果を表4に示す。

【0039】

【実施例35～45】実施例34と同様に表4に記載のものを用いて実施した。結果を表4に示す。

【0040】

10 【比較例13】実施例34のポリオキシメチレン樹脂（A-1）を100重量部のみ用いて実施例-34同様に評価を行った。結果を表4に示す。

【0041】

【表1】

	実施例 -1	実施例 -2	比較例 -1	比較例 -2	実施例 -3	実施例 -4	比較例 -3	比較例 -4	実施例 -5	実施例 -6	実施例 -7	比較例 -5	比較例 -6	実施例 -8	実施例 -9	比較例 -7
組成	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	90	50	100
難燃性																
燃焼秒数 (sec)	11.4	13.4	≥30	≥30	11.2	14.3	≥30	≥30	3.9	4.4	10.6	≥30	24.0	6.6	5.2	≥30
滴下	なし	なし	なし	あり	なし	なし	なし	あり	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
耐衝撃性																
120d (kg/cm)	3.2	2.5	1.8	1.5	3.2	2.4	1.6	1.5	3.6	3.3	2.5	1.7	4.0	2.2	3.8	5.0

【0042】

※ ※【表2】

	実施例 -10	実施例 -11	比較例 -8	比較例 -9	実施例 -12	実施例 -13	実施例 -14	比較例 -10	比較例 -15	実施例 -16	実施例 -17	実施例 -18	実施例 -19	実施例 -20	実施例 -21	比較例 -11
組成	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
難燃性																
燃焼秒数 (sec)	8.4	10.4	24.8	≥30	2.7	3.1	5.3	≥40	6.1	3.2	5.9	2.6	6.2	3.7	8.5	10.2
滴下	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
耐衝撃性																
120d (kg/cm)	3.4	3.1	1.8	1.5	3.6	3.2	2.6	1.5	3.6	3.5	3.3	3.4	2.3	3.4	3.2	1.5

【0043】

【表3】

	実施例 -23	実施例 -24	実施例 -25	実施例 -26	実施例 -27	実施例 -28	実施例 -29	実施例 -30	実施例 -31	実施例 -32	実施例 -33	比較例 -12
組 成	※ポリシロキシ樹脂(A-1) (A-2)	65	60	65	60	65	60	65	60	55		
	※リン酸アモニウム(B-1-1) (B-3-1)	20	20	20	20					70 30	60	100
	ナリシ化合物(B-4)	10	10	10	10	20	20	20	20		20	
	耐衝撃改良剤(C-1) (C-2) (C-3) (C-4)	5	10	5	10	10	10	10	10		10	
結 果	難燃性						5	10	15			
	燃焼秒数 平均値 (sec) 最大値	10.4 19.7	14.1 22.5	11.3 21.7	16.7 28.4	9.8 17.0	15.1 25.2	3.5 6.2	3.9 7.2	4.5 9.0	4.8 9.5	3.9 8.0
	滴下 有・無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
	耐衝撃性 I zed (Kg.cm/cm)	3.8	4.2	3.9	4.4	4.1	4.9	4.1	4.9	5.6	3.5	5.5

【0044】

\* \* 【表4】

	実施例 -34	実施例 -35	実施例 -36	実施例 -37	実施例 -38	実施例 -39	実施例 -40	実施例 -41	実施例 -42	実施例 -43	実施例 -44	実施例 -45	比較例 -13
組 成	※ポリシロキシ樹脂(A-1)	70	70	65	70	65	70	70	65	70	70	65	100
	※リン酸アモニウム(B-1-5) (B-2-5) (B-3-5) (B-3-6)	23	23	23	23	23							
	ナリシ化合物(B-4) (B-5)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	
	耐衝撃改良剤(C-2)			5		5			5			5	
結 果	耐衝撃性 I zed (Kg.cm/cm)	3.5	3.4	4.3	3.6	3.6	4.1	3.6	3.5	4.2	3.6	3.6	4.2
	引張強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	360	350	360	370	360	350	380	340	300	310	300	500
	引張伸び (%)	5	7	11	8	9	14	9	10	12	10	10	30
	曲げ強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	760	740	720	750	740	730	680	690	670	650	640	790
果	曲げ弾性率 (Kg/cm <sup>2</sup> )	28600	28000	26500	32000	33000	31000	26000	27000	26000	25000	25500	26000
	難燃性												
	燃焼秒数 平均値 (sec) 最大値	12.0 26.3	11.3 24.6	13.2 27.6	4.2 14.0	4.3 14.7	8.5 20.4	5.0 11.0	4.8 11.3	5.1 13.4	6.2 14.9	5.1 13.0	7.1 12.1
	滴下 有・無	無し	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	あり

【0045】

30※を加える事で耐衝撃性のレベルアップが可能である。以上の様に、本発明の組成物は難燃性を要求される用途への新たな展開が期待される。

【発明の効果】本発明は、難燃性と耐衝撃性に優れた難燃材料の開発が可能となった。さらに、耐衝撃性改良剤※

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 75:04)

(C 0 8 L 59:00

51:04)

(C 0 8 L 59:00

83:04)

(C 0 8 L 59:00

23:00)